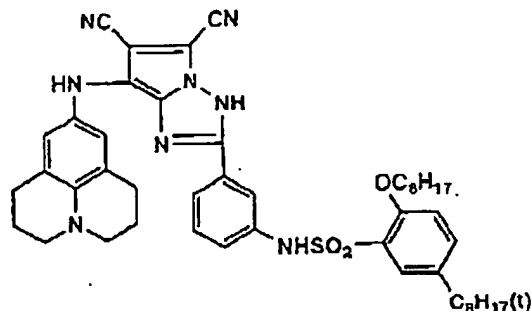


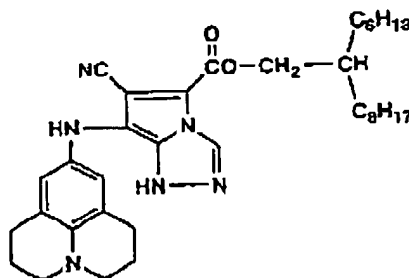
(17)

特開平10-148905

32

31
VI-1

VII-1



【0063】本発明に於いてロイコ化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-1} モル～ 5×10^{-1} モル含有されるのが好ましく、特に 1×10^{-1} モル～ 2×10^{-1} モルの範囲が好ましい添加量である。

【0064】ロイコ化合物は適当な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。又、既によく知られている乳化分散法によってジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテート、或いはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散液を作成して用いることができる。或いは固体分散法として知られている方法によって、ロイコ染料の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル或いは超音波によって分散して用いることもできる。

【0065】本発明において青色染料を与えることのできるロイコ化合物は乳剤層及び／又は隣接する親水性コロイド層に添加することができるが、乳剤層がもっとも好ましい。化合物の乳剤への添加時期は特に限定されないが、好ましくは化学熱成終了時から塗布までの任意の工程に添加することである。

【0066】本発明に係るハロゲン化銀乳剤は、塩化銀、臭化銀、沃化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀等ハロゲン組成は任意であるが、高感度という点から沃臭化銀が好ましく、特に平均沃化銀含有率が2.0モル%以下であって、好ましくは0.5～2.0モル%の平均沃化銀含有率であるハロゲン化銀粒子が好ましい。なお迅速処理性という点からは、塩沃臭化銀を用いることが好適である。

【0067】塩沃臭化銀を用いた場合、塩化銀は、粒子中いずれの部位に含有されてもよいが、特に最表面か、又はその近傍に塩化銀を偏在させることが好ましい。

【0068】又、本発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子を含む乳剤は、ハロゲン組成が粒子内で均一であってもよく、さらに沃化銀が局在したものであってもよいが、中心付近に局在したものが好ましく用いられる。平板状ハロゲン化銀乳剤の製造方法は、特開昭58-113926号、同58-113927号、同58-113934号、同62-1855号、ヨーロッパ特許219,849号、同219,850号等を参考にすることもできる。又、単分散性の平板状ハロゲン化銀乳剤の製造方法として、特開昭61-6643号を参考にすることもできる。

【0069】高アスペクト比を持つ平板状の沃臭化銀乳剤の製造方法としては、D.B.T.が2以下に保たれたセラ

(18)

特開平10-148905

34

33

チン水溶液に硝酸銀水溶液を添加するか又は硝酸銀水溶液とハロゲン化物水溶液を同時に添加して双晶微粒子を発生させ、次にダブルジェット法により成長させることによって得ることができる。平板状ハロゲン化銀粒子の大きさは、粒子形成時の温度、銀塩及びハロゲン化物水溶液の添加速度等によってコントロールできる。

【0070】本発明に係るハロゲン化銀乳剤の平均沃化銀含有率及び平均塩化銀含有率は、添加するハロゲン化物水溶液の組成すなわち臭化物と沃化物及び塩化物の比を変えることによりコントロールすることができる。又、本発明のハロゲン化銀乳剤の製造時に必要に応じてアンモニア、チオエーテル、チオ尿素等のハロゲン化銀溶剤を用いることができる。

【0071】乳剤は可溶性塩類を除去する（脱塩処理工程）ためにヌードル水洗法、フロキュレーション沈降法などの水洗方法がなされてよい。好ましい水洗法としては、例えば特公昭35-16086号記載のスルホ基を含む芳香族炭化水素系アルデヒド樹脂を用いる方法、又は特開昭63-158644号記載の凝集高分子剤例示G3、G8などを用いる方法が特に好ましい脱塩法として挙げられる。

【0072】本発明のハロゲン化銀乳剤は、化学熟成される。化学熟成温度は、任意に決められるが好ましくは20℃～70℃の範囲で、好ましくは30℃～65℃である。

【0073】化学増感法としてはカルコゲン増感法、貴金属増感法などがあるが、硫黄増感法と金増感法の作用が好ましい。

【0074】硫黄増感には増感剤として例えばチオ硫酸塩、アリルチオカルバミドチオ尿素、アリルイソシアシアネート、シスチン、ポートルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他米国特許1,574,944号、同3,656,955号、ドイツ特許1,422,869号、特公昭56-24937号、特開昭55-45016号などに記載されている硫黄増感剤も用いることができる。

【0075】硫黄増感剤の添加量は乳剤の感度を効果的に増大させるに十分な量でよい。この量はpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなど種々の条件下で広範囲に変化できるが目安としては、本発明に係るハロゲン化銀乳剤の銀1モル当たり 5×10^{-1} ～ 5×10^{-4} モルが好ましい。

【0076】金増感には、金増感剤として例えば塩化金酸塩、金チオ尿素錯体、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアミド、アンモニウムオーロチオシアネート、ピリジリトリクロロゴールドなどが挙げられる。これら金増感剤の添加量は種々の条件下で広範囲に変化できるが目安としては、本発明のハロゲン化銀乳剤の銀1モル当

たり 5×10^{-1} ～ 5×10^{-4} モルが好ましく、 2×10^{-1} ～ 4×10^{-4} モルが更に好ましい。

【0077】本発明に係るハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀微粒子乳剤を添加することが好ましい。ハロゲン化銀微粒子としては、塩化銀、臭化銀、沃化銀、塩臭化銀、沃塩化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀などを挙げられるが、なかでも臭化銀、沃化銀が好ましい。これらのハロゲン化銀微粒子の粒径は0.12μm以下が好ましく、0.09μm以下がさらに好ましく、0.06μm以下が特に好ましい。

【0078】本発明に沃化銀微粒子を用いた場合、沃化銀に関しては一般に立方晶系のγ型-AgIと六方晶系のβ型-AgIとが知られているが、いずれの結晶構造であつてもよく、又、これらの混合物であつてもよい。

【0079】本発明に臭化銀、塩化銀又はこれら岩塩構造を主とする固溶体例えばAgBr_{1-x}I_xのような微粒子を用いた場合、これらの微粒子は実質的に双晶面を有しない無双晶、いわゆる正常晶か又は双晶面を一枚有する一重双晶であることが好ましい。

【0080】本発明で用いられるハロゲン化銀微粒子は、単分散性が良好であることが好ましく、ダブルジェット法により温度、pH、DAGを抑制しながら調製することが好ましい。

【0081】ハロゲン化銀微粒子の添加量としては、本発明に係るハロゲン化銀微粒子の平均粒径をd(μm)としたとき、本発明の乳剤1モル当たり1/100dモル以下が好ましく、更には本発明の乳剤1モル当たり1/20000d～1/300dモルの範囲が好ましく、最も好ましくは、本発明の乳剤1モル当たり1/5000d～1/500dモルである。

【0082】ハロゲン化銀微粒子の添加時期は、化学熟成工程から塗布の直前までのいずれかの工程であればよいが、好ましくは化学熟成工程での添加である。ここで言う化学熟成工程とは本発明に係る乳剤の粒子形成後及び脱塩操作が終了した時点から化学増感剤を添加し、その後、化学熟成を停止するための操作を施した時点までの間を指す。なお、化学熟成工程を終了させる方法としては温度を下げる方法、pHを下げる方法、化学熟成停止剤を用いる方法などが知られているが乳剤の安定性等を考慮すると、化学熟成停止剤を用いる方法が好ましい。この化学熟成停止剤としては、ハロゲン化物（例えば臭化カリウム、塩化ナトリウム等）、カプリ防止剤または安定剤として知られている有機化合物（例えば4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等）が知られている。これらは単独もしくは複数の化合物を併用して用いられている。

【0083】ハロゲン化銀微粒子の添加は、時間間隔をとって数回に分けて行つてもよいし、ハロゲン化銀微粒子の添加後に、更に別の化学熟成済み乳剤を加えてもよい。

(19)

特開平10-148905

35

【0084】ハロゲン化銀微粒子を添加する際の本発明に係る乳剤液の温度は、30～80℃の範囲が好ましく、更には40～65℃の範囲が特に好ましい。

【0085】また、本発明は添加するハロゲン化銀微粒子が添加後、塗布直前までの間に一部もしくは全部が消失する条件で実施されることが好ましく、更に好ましい条件は添加したハロゲン化銀微粒子の20%以上が塗布直前において消失していることである。

【0086】尚、消失量の定量は、ハロゲン化銀微粒子添加後の乳剤または塗布液を適当な条件で遠心分離を行った後、上澄み液の吸収スペクトル測定を行い、既知濃度のハロゲン化銀微粒子の吸収スペクトルと比較することにより行うことができる。

【0087】本発明においては、還元増感及び水増感法を用いることができる。還元増感剤としては第一銅塩、アミン類、ホルムアミンジスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物、アスコルビン酸及びその誘導体などを用いることができる。

【0088】本発明のハロゲン化銀粒子には、周期表第VIII族金属を含有させることができる。

【0089】周期表第VIII族金属を粒子中に含有させるには、通常、その金属化合物として粒子形成時に存在せればよく、ラッシュ添加、連続添加又は数回に分割して添加してもよい。

【0090】又、水溶性銀塩及び／又は水溶性ハライド溶液にあらかじめ添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめる方法も好ましい。

【0091】周期表第VIII族金属の化合物とは、鉄、イリジウム、白金、パラジウム、ニッケル、ロジウム、オスmium、ルテニウム、コバルトから誘導される金属化合物を指す。もちろんこれら金属化合物としてだけでなく、その金属イオン及び金属原子として本発明に係るハロゲン化銀粒子に含有されてもよい。

【0092】本発明の写真乳剤、及び非感光性の親水性コロイド層は硬膜剤により溶解時間（メルティング・タイム）が5～150分、好ましくは10～90分、特に好ましくは12～60分になるように硬膜されていることが好ましい。

【0093】溶解時間は、例えば5mm×20mmに切

36

断した試料を50℃に保持した1.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液に無攪拌状態で浸し、親水性コロイド層が溶出するまでの時間を測定することにより知ることができる。

【0094】所望のメルティング・タイムを得るには、硬膜剤を用いて調整する手段を用いることができる。このためには、従来知られている硬膜剤はいずれも単独又は混合しても用いることができる。

【0095】例えばクロム塩（クロム明ばん、酢酸クロムなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒドなど）、N-メチロール化合物（ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど）、ジオキサン誘導体（2,3-ジヒドロキシジオキサンなど）、活性ビニル化合物（1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-2-トリアジン、1,3-ビニルスルホン-2-プロパノールなど）、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロール-6-ヒドロキシ-3-トリアジンなど）、ムコハロゲン類（ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸など）イソオキサゾール類、ジアルデヒド露粉、2-クロール-6-ヒドロキシトリアジニル化ゼラチン、カルバモイルピリジニウム化合物等を用いることができる。

【0096】また、これらの硬膜剤により、水中での膨潤率が300%以下好ましくは200%以下、特に好ましくは150%以下になるように硬膜されていることが好ましい。

【0097】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる乳剤は、物理熟成又は化学熟成前後の工程で、各種の写真用添加剤を用いることができる。

【0098】このような工程で使用される化合物としては例えば、リサーチ・ディスクロージャー（RD）No. 17643、（RD）No. 18716及び（RD）No. 308119（1989年12月）に記載されている各種の化合物を用いることができる。これら3つの（RD）に記載されている化合物の種類と記載箇所を次表に掲載した。

【0099】

【表1】

(20)

特開平 0-148905

37

38

添 加 剤	RD-17643		RD-18716		RD-308119	
	頁	分類	頁	分類	頁	分類
化学増感剤 増感色剤 現像促進剤 力増進剤 界面活性剤 可塑剤 スマイル バインダー 支持体	23	III	648右上	936	III	
	23	IV	648~649	936~8	IVA	
	23	IV		998	IVB	
	25~26	VIII	649~650	1003	VIII	
	29	XXI	648右上			
	24	IV	649右上	1006~7	VI	
	24	V		998	V	
	26	X	651左	1004~5	X	
	26~7	XI	650右	1005~6	XI	
	27	XII	650右	1006~7	XIII	
	27	XII	650右	1006	XII	
	27	XII				
	28	XVI	650右	1008~9	XVI	
	26	XXII		1003~4	IX	
	28	XVII		1009	XVII	

【0100】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる支持体としては、上記のRDに記載されているものが挙げられ、適当な支持体としてはポリエチレンテレフタレートなどで、支持体表面は塗布層の接着性をよくするために下引き層を設けたりコロナ放電や紫外線照射などが施されてもよい。

【0101】本発明の感光材料の写真処理は例えば、前記のRD-17643のXX~XXI、29~30頁或は同308119のXX~XXI、1011~1012頁に記載されているような、処理液による処理がなされてよい。

【0102】白黒写真処理での現像剤としては、ジヒドロキシベンゼン類(例えばハイドロキノン)、3-ピラゾリドン類(例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン)、アミノフェノール類(例えばN-メチル-P-アミノフェノール)などを単独もしくは組合せて用いることができる。なお、現像液には公知の例えば保恒剤、アルカリ剤、pH緩衝剤、カブリ防止剤、硬膜剤、現像促進剤、界面活性剤、消泡剤、色調剤、硬水軟化剤、溶解助剤、粘性付与剤などを必要に応じて用いてもよい。

【0103】定着液にはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩などの定着剤が用いられ、さらに硬膜剤として水溶性のアルミニウム塩例えば硫酸アルミニウム或はカリ明ばんなどを含んでいてもよい。その他保恒剤、pH調整剤、硬水軟化剤などを含有していてもよい。

【0104】本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料の現像処理方法は自動現像機で処理され、現像から乾燥までの工程を90秒以内で完了させることが好ましい。即

ち、感光材料の先端が現像液に浸漬され始める時点から、処理工程を経て同先端が乾燥ゾーンを出てくるまでの時間(いわゆるDry to Dryの時間)が90秒以内であることで、より好ましくは60秒以内である。

【0105】定着温度及び時間は約20℃~50℃で6秒~20秒が好ましく、30℃~40℃で6秒~15秒がより好ましい。現像時間は5秒~45秒で好ましくは8秒~30秒である。現像温度は25℃~50℃が好ましく、30℃~40℃がより好ましい。乾燥時間は通常35~100℃、好ましくは40~80℃の熱風を吹き付けたり、遠赤外線による加熱手段が設けられた乾燥ゾーンが自動現像機に設置されていてもよい。

【0106】自動現像機には現像、定着、水洗の各工程の間に、感光材料に水又は定着能を持たない酸性溶液のリンス液を付与する機構を備えた自動現像機(特開平3-264953号)を用いてもよい。さらに現像液や定着液を調液できる装置を内蔵していてもよい。

【0107】

【実施例】以下本発明の実施例について説明する。但し当然のことではあるが本発明は以下述べる実施例により限定されるものではない。

【0108】実施例1

以下に示す溶液を用い、沃臭化銀から成る種乳剤を調製した。

【0109】

(A.)

過酸化水素処理したオセインゼラチン 40 g
臭化カリウム 75.1 g
水を加えて 4000 ml

(B.)

硝酸銀 600 g
水を加えて 803 ml

(C.)

過酸化水素処理したオセインゼラチン 16.1 g
臭化カリウム 393.7 g

(21)

特開平10-148905

39

40

沃化カリウム

35.1g

水を加えて

803ml

[D₁]

アンモニア水(28%)

235ml

特開昭62-160128号に開示されている装置を用い、混合用攪拌ペラの下部への供給ノズルが、溶液B₁用、溶液C₁用、各々6本となる様に設置した。

[0110] 温度40℃、回転数430rpmで高速攪拌された溶液A₁に、溶液B₁と溶液C₁とをコントロールド・ダブルジェット法にて流速62.8ml/minで添加した。なお、添加開始後4分46秒から徐々に流速を上げ、最終の流速は105ml/minとなる様に行った。総添加時間は10分45秒であった。臭化カリウム溶液(3.5N)で、添加中のpBrを1.5に保持した。

[0111] 添加終了後、10分間で混合液の温度を20℃に直線的に下げ、攪拌回転数を460rpmにして、溶液D₁を20秒間で添加して、5分間のオストワルド熟成を行った。熟成時の臭素イオン濃度は0.025モル/l、アンモニア濃度は0.63モル/l、pHは11.7であった。

[0112] その後、直ちにpHが6.0になるまで酢酸を加えて中和して熟成を止め、過剰な塩類を除去するため、デモールN(花王アトラス社製)水溶液及び硫酸マグネシウム水溶液を用いて脱塩水洗を行い種乳剤を得た。種乳剤を電子顕微鏡により観察したところ、平均粒径0.30μm、粒径の変動係数21%の球型粒子であることが分かった。

[0113] (成長乳剤の調製) 得られた種乳剤を成長乳剤のハロゲン化銀1モル当たり0.027モル相当採り、消泡剤としてポリプロピレンオキシサイド(PO)とポリエチレンオキシサイド(EO)との共重合体(EO/PO=0.33、分子量=1400)を含有する62℃のゼラチン水溶液に溶解分散させた。引き続いて3.5Nの硝酸銀水溶液と臭化カリウム96.5モル%、沃化カリウム3.5モル%の3.4Nのハライド水溶液をコントロールド・ダブルジェット法により添加終了時の添加速度が添加開始時の2.3倍となるように97分間かけて添加した。尚、温度62℃、pH=5.8、pAg=9.0に終始保持した。更に種乳剤と同様な方法で脱塩処理した。得られた乳剤は平均粒径1.24μm、平均の厚さ0.46μm、平均アスペクト比3.2のハロゲン化銀双晶粒子を含む乳剤であった。この乳剤をEM-1とした。

[0114] 乳剤EM-1で使用した3.4Nのハライド水溶液の代わりに臭化カリウム98.5モル%、沃化カリウム1.5モル%の3.4Nのハライド溶液を添加した以外はEM-1と全く同様の方法で乳剤EM-2を調製した。得られた乳剤は平均粒径1.23μm、平均の厚さ0.47μm、平均アスペクト比3.2のハロゲ

ン化銀双晶乳剤であった。

[0115] (沃化銀微粒子の調製) 0.008モルの沃化カリウムを含む5.2重量%のゼラチン溶液500ml、1.06モルの硝酸銀と沃化カリウムを含む水溶液をそれぞれ1500mlを一定流量で35分かけて添加した。この間、温度は40℃に保持した。得られた沃化銀微粒子の平均粒径は0.043μmでβ-AgIとγ-AgIであった。

[0116] (転位線の形成) 乳剤EM-1の脱塩処理前に温度を45℃にし、EM-1の重量に対して1.3モル%相当量の沃化カリウム水溶液(0.04モル/l)を12分かけて添加した。(工程a)更に0.4規定の硝酸銀水溶液260mlと0.94規定の塩化ナトリウム水溶液260mlを7分間で添加した。(工程b)更に温度70℃に昇温し、上記した沃化銀微粒子を0.007モル(銀換算)添加し、10分間攪拌した。(工程c)次いで乳剤EM-1と同様な方法で脱塩処理した。この乳剤をEM-3とした。

[0117] 乳剤EM-2の脱塩処理前に温度を45℃にし、EM-3と全く同様な方法で転位線を形成したハロゲン化銀粒子を含む乳剤EM-4を調製した。

[0118] さらに転位線形成工程の工程bを行わずにEM-5とEM-6を調製した。乳剤EM-1から調製した乳剤をEM-5、乳剤EM-2から調製した乳剤をEM-6とした。

[0119] 転位線形成工程の工程a及びbを行わずにEM-7とEM-8を調製した。乳剤EM-1から調製した乳剤をEM-7、乳剤EM-2から調製した乳剤をEM-8とした。

[0120] 得られたこれらの乳剤のハロゲン化銀粒子について透過型電子顕微鏡を用いて転位線の観察を行った。加速電圧は200kV、温度-120℃で観察した。転位線の形成有無、及び位置は表2に示す。

[0121] (感光材料の調製)

(分光増感色素の固体微粒子分散物の調製) 下記分光増感色素(SD-1)と(SD-2)を100:1の比率で予め27℃に調温した水に加え、高速攪拌機(ディゾルバー)で3500rpmにて30~120分間に亘って攪拌することによって、分光増感色素の固体微粒子分散物を得た。このときSD-1の濃度が2%になるよう調整した。

[0122] SD-1: アンヒドロ-5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニン・ヒドロキシド

SD-2: アンヒドロ-5, 5'-ジ(ブトキシカルボニル)-1, 1'-ジエチル-3, 3'-ジ(4-スル

(22)

特開平10-148905

41

42

ホブチル) ベンゾイミダゾロカルボシアニン・ナトリウム塩

(セレン増感) 上記乳剤EM-3~EM-8に、以下の方法で分光増感及び化学増感を施し、化学増感乳剤A-3~A-8を得た。

【0123】乳剤を60℃に加温した後、増感色素(SD-1)が銀1モル当たり460mgになるように上記固体微粒子分散物を加えた後、チオシアン酸アンモニウム塩を銀1モル当たり 7.0×10^{-4} モル加え、塩化金酸カリウムとチオ硫酸ナトリウム及びトリフェニルホス

ル、添加して最適に化学増感を行い、上記沃化銀微粒子乳剤を 3×10^{-3} モル/Ag1モル添加した後、安定剤(ST-1) 3×10^{-3} モルで安定化した。

【0124】ST-1: 4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン

得られた乳剤を用いて感光材料を作成した。即ち、下引き済みのフィルム支持体の両面に、下記組成の横断光遮光層、乳剤層塗布液及び保護層塗布液を順次所定の塗布量(感光材料1m²当たりの付量で示す)になるよう同

時重層塗布し、乾燥した。

【0125】

第1層(横断光遮光層)

固体微粒子分散体染料(AH)	180mg
ゼラチン	0.2g
界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)	5mg
界面活性剤(SU-2)	5mg
硬膜剤(H-1)	5mg
コロイダルシリカ(平均粒径0.014μm)	10mg

【0126】

第2層(乳剤層)

上記で得た各々の乳剤に下記の各種添加剤を加えた。 20

化合物(A)	0.5mg
化合物(B)	5mg
t-ブチル-カテコール	130mg
ポリビニルピロリドン(分子量10000)	35mg
スチレン-無水マレイン酸共重合体	80mg
ポリスチレンスルホン酸ナトリウム	80mg
トリメチロールプロパン	350mg
ジエチレングリコール	50mg
ニトロフェニル・トリフェニルホスホニウムクロリド	20mg
レゾルシン-4-スルホン酸アンモニウム	500mg
化合物(C)	5mg
化合物(D)	0.5mg
$C_6H_5OCH_2CH(OH)CH_2N(CH_2COOH)_2$	350mg
安定剤(ST-2)	5mg
安定剤(ST-3)	5mg
ロイコ化合物	表2に記載
コロイダルシリカ	0.5g
ラテックス(LX-5)	0.2g
デキストリン(平均分子量1000)	0.2g
ゼラチン	1.0g

第3層(保護層)

ゼラチン	0.8g
マツト剤(面積平均粒径7.0μmのPMMA)	50mg
硬膜剤(ホルムアルデヒド)	20mg
硬膜剤(H-1)	10mg
硬膜剤(ビス(ビニルスルホニルメチル)エーテル)	36mg
ラテックス(LX-5)	0.2g
ポリアクリルアミド(平均分子量10000)	0.1g
ポリアクリル酸ナトリウム	30mg
化合物(S1)	20mg

(23)

特開平 10-148905

43

44

界面活性剤 (SU-2)

12mg

界面活性剤 (SU-3)

2mg

界面活性剤 (SU-4)

7mg

化合物 (E)

15mg

 $C_{11}H_{13}CONH(CH_2CH_2O)_3H$

50mg

界面活性剤 (SU-4)

5mg

 $C_8F_{11}O(CH_2CH_2O)_3H$

3mg

 $C_8F_{11}SO_2N(C_2H_5)(CH_2CH_2O)_3H$

2mg

界面活性剤 (SU-5)

1mg

H-1: 2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン・ナトリウム

化合物 (B): 2, 6-ビス (ヒドロシアミノ) -4-ジエチルアミノ-1,

3, 5-トリアジン

化合物 (C): 2-メルカプトベンゾイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム

ST-2: 1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾール・ナトリウム塩

ST-3: 1-(3-カルボキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール

SU-3: p-ニルフェノールのエチレンオキシド 12 モル付加物

SU-4: スルホ琥珀酸 1-ベンチル・デシル・ナトリウム塩

SU-5: $C_8F_{11}SO_2N(C_2H_5)(CH_2CH_2O)_3(CH_3)_3SO_3Na$

20 【化 14】

[0127].

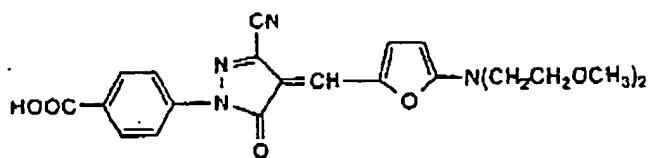
(24)

特開平 10-148905

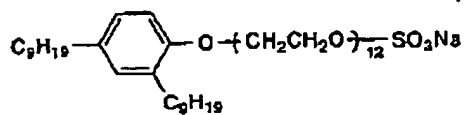
46

45

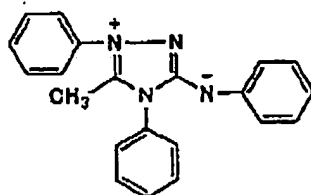
AH



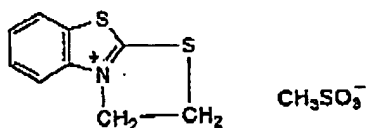
SU-2



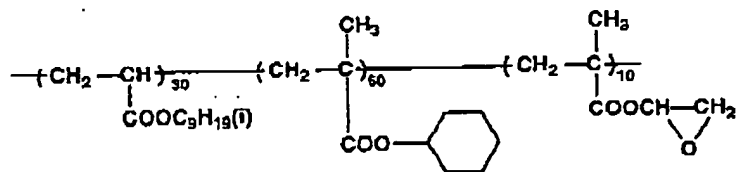
A



D



LX-5



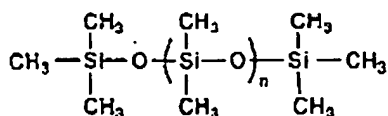
[0128]

40 【化 1 5】

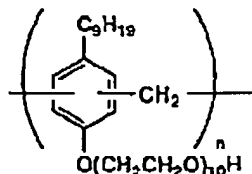
(25)

特開平 10-148905

48

47
SI $n \approx 1000$

E



(n=2~5の混合物)

【0129】尚、各素材の付量は片面分であり、塗布銀量は片面分として1.7 g/m²になるように調整した。

【0130】各試料について、センチメトリ（感度、カブリ及びγ）と銀色調について以下の方法で評価した。

【0131】＜センチメトリ＞試料をX線写真用蛍光増感紙XG-Sで挟み、ペネトロメータB型を介してX線照射後、SRX-701自動現像機を用いDF-71-30処理液にて全処理時間が30秒と45秒について検討した。なお上記は何れもコニカ（株）製のものを使用した。

【0132】感度は試料No. 7が45秒処理で最低濃度+1.0の濃度を得るのに必要なX線露光量の逆数を100とした相対値で示した。また表中のγ（ガンマ）は特性曲線において最低濃度+0.25から最高濃度+2.0を結ぶ直線部の傾きをガンマとして表した。

【0133】＜銀色調の評価＞試料フィルムを胸部ファ

ントームを用いて蛍光増感紙SRO-250（コニカ（株）製）を用い、管電圧90 kVpで実写した。撮影後、前記センチメトリ評価と同様の方法で30秒現像処理した。

【0134】得られた実写試料を、シャーカステン上で観察し、透過光による現像銀の色調を下記の評価基準で評価した。

【0135】評価基準

- 1：黄色を帯びた黒色
- 2：やや黄色を帯びた黒色
- 3：赤みを帯びた黒色
- 4：やや赤みを帯びた黒色
- 5：純黒色

1は実用に耐えず、評価5が最高であり、実用的には4以上である。

【0136】以上の評価結果をまとめて表2に示した。

【0137】

【表2】

(26)

特開平10-148905

49

試料 No.	乳剤	還元銀 含有量 (1%)	転位線	化合物	写真性能						銀色調	備考
					45秒処理			30秒処理				
					カブリ	感度	γ	カブリ	感度	γ		
1	A-3	3.5	頂点近傍、横	なし	0.07	105	2.6	0.07	96	1.9	2	比較
2	A-3	3.5	↓	I-8(20mg/m ²)	0.07	105	2.6	0.07	97	1.9	3	比較
3	A-4	1.5	↓	なし	0.06	103	2.7	0.06	102	2.6	3	比較
4	A-4	1.5	↓	I-8(20mg/m ²)	0.06	103	2.7	0.06	103	2.7	5	本発明
5	A-4	1.5	↓	I-9(15mg/m ²)	0.06	103	2.7	0.06	102	2.7	5	本発明
6	A-5	3.5	頂点近傍	I-9(15mg/m ²)	0.07	101	2.5	0.07	93	2.0	4	比較
7	A-6	1.5	↓	I-8(20mg/m ²)	0.06	100	2.6	0.06	100	2.6	5	本発明
8	A-6	1.5	↓	I-9(15mg/m ²)	0.06	100	2.6	0.06	99	2.6	4	本発明
9	A-7	3.5	なし	なし	0.07	100	2.5	0.07	88	1.8	1	比較
10	A-7	3.5	↓	I-8(20mg/m ²)	0.07	100	2.5	0.11	90	1.8	2	比較
11	A-8	1.5	↓	なし	0.06	96	2.6	0.06	94	2.3	2	比較
12	A-8	1.5	↓	I-8(20mg/m ²)	0.06	96	2.6	0.11	95	2.3	3	比較

【0138】表から明らかなように、本発明の試料は比較試料に較べて処理性が安定しており、迅速処理しても安定したガンマと感度を有していた。さらに銀色調性は本発明の試料が赤みがなく、純黒色調で優れていた。

40 【0139】

【発明の効果】実施例で分かるように本発明によれば迅速現象で安定な写真性能を示し、かつ画像銀の色調が純黒色調であるハロゲン化銀写真感光材料を提供できた。

L1 ANSWER 2 OF 3 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
AN 1987-252979 [36] WPIDS
DNN N1987-189173 DNC C1987-107006
TI Silver halide photographic material - contains new two-equiv. subst.
phenoxy-phenol cyan coupler for high colour forming speed.
DC E24 G06 P83
PA (KONS) KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD; (KONS) KONICA CORP
CYC 1
PI JP--62173465 A 19870730 (198736)* 27p <--
JP--95099427 B2 19951025 (199547) 36p
ADT JP--62173465 A 1986JP-0016043 19860128; JP--95099427 B2 1986JP-0016043
19860128
FDT JP--95099427 B2 Based on JP--62173465
PRAI 1986JP-0016043 19860128
AN 1987-252979 [36] WPIDS
AB JP 62173465 A UPAB: 19930922
Photographic material contains at least one phenol type cyan coupler of
formula (I). In (I) R1 = acylamino, alkylsulphonamido, arylsulphonamido,
carbamoyl, sulphamoyl, alkylureido, arylureido, alkyl, amino,
alkylsulphonyl, alkoxycarbonyl or aryloxy carbonyl gp., each subst. by at
least one carboxyl gp. R2, R4 = halogen, alkyl, alkoxy, NO2, CN, formyl,
carboxyl, OH, amino, acylamino, alkylsulphonamido, arylsulphonamido,
alkylureido, arylureido, heterocyclylureido, sulphamoyl, carbamoyl,
alkoxycarbonyl or aryloxy carbonyl gp. R3 = acylamino, alkylsulphonamido,
arylulphonamido, alkylureido, arylureido, heterocyclylureido, sulphamoyl,
carbamoyl, alkoxycarbonyl or aryloxy carbonyl gp. m = an integer of 1 to 4.
n = 1 or 2. When m and n each is above 2, m R2's or n R4's may be same or
different, respectively.
ADVANTAGE - The material produces cyan image fast to light, heat and
moisture (cyan dye remaining after 300 hrs' exposure with a xenon
fade-o-meter, after storage at 77 deg. C for 1 week, and after storage at
60 deg. C, 70% RH for 3 weeks are e.g. 71-75%, 80-83% and 80-83%,
respectively, as opposed to 55-70%, 60-73% and 68-80%, respectively, using
conventional phenol type cyan couplers). It has high cyan colour forming
speed (e.g. 97-100, as opposed to 69-91 (relative value) using
conventional phenol type cyan couplers) and high max. density (e.g.
2.85-2.89, as opposed to 2.01-2.23 using conventional phenol type cyan
couplers). In addn., it enables saving of silver, thinning of film, and
rapid processing.
0/0